توسعهٔ مدل سینتیکی برای پیش‌بینی رفتار انحلال مولیبدنیت فعال‌سازی‌شده به‌روش مکانیکی*

حسین شالچیان[1] هادی نصیری[2] ابوالفضل باباخانی[3] معصومه ترابی پاریزی[4]

چکیده

در این پژوهش، سینتیک واکنش انحلال کنسانتره مولیبدنیت فعال‌سازی‌شده به‌روش مکانیکی بررسی می‌شود. ابتدا کنسانترهٔ مدنظر در ۲حالت حضور و عدم حضور آلومینا به‌عنوان افزودنی خنثی آسیاکاری شد و پس از آن آزمون‌های انحلال در اسیدنیتریک انجام شد. به‌منظور بررسی سینتیک انحلال اصلاحاتی در چند مرحله روی مدل معمول هسته کوچک‌شونده انجام شد. در هر مرحله مدل به‌دست‌آمده برازش بهتری بر داده‌ها نشان داد و در پایان مدلی جامع به‌دست آمد که اثر عوامل مؤثر بر میزان انحلال مولیبدنیت آسیاکاری‌شده را در خود دارد. مقادیر انرژی فعال‌سازی محاسبه‌شده نشان داد که در عدم حضور افزودنی، میزان اثر فعال‌سازی مکانیکی بر مولیبدنیت بیشتر است و حداقل میزان کاهش در مقدار انرژی فعال‌سازی انحلال برابر ۲۰درصد و ۵۶درصد به‌ترتیب برای نمونه‌های آسیاکاری‌شده به‌مدت ٤ و ۲٤ساعت به‌دست آمد. درحالی‌که حداقل میزان کاهش در مقدار انرژی فعال‌سازی انحلال برای مولیبدنیت فعال‌سازی‌شده در حضور آلومینا، حدود ۳درصد و ٦درصد به‌ترتیب برای نمونه‌های آسیاکاری‌شده به‌مدت ۲ و ۱۲ساعت به‌دست آمد.

واژه‌های کلیدی: مولیبدنیت، فعال‌سازی مکانیکی، انحلال، سینتیک، مدل‌سازی.

Development of a Kinetic Model for Predicting the Dissolution Behavior of Activated Molybdenite by Mechanical Activation

H. Shalchian H. Nasiri A. Babakhani M. Torabi Parizi

Abstract

In this research, leaching kinetic of activated molybdenite was studied. Mechanical activation of molybdenite concentrate was carried out at different conditions of milling and presence of alumina. Leaching experiments were performed in nitric acid media. The classic shrinking core model was modified, in order to study the leaching kinetic of activated molybdenite. The model was developed step by step. Finally, a comprehensive model was obtained which contains the effect of important parameters on the leaching rate of activated molybdenite. The calculated values of activation energy revealed that the activated molybdenite without additive is more reactive with the minimum of 20% and 56% reduction in activation energy value after 4 and 24 hours of milling, respectively. The minimum of 3% and 6% reduction in activation energy value was obtained for the activated molybdenite in presence of alumina after 2 and 12 hours of milling, respectively.

Key Words: Molybdenite, Mechanical Activation, Leaching, Kinetic, Modeling.

* تاریخ دریافت مقاله ۹٦/۱۰/۱۰ و تاریخ پذیرش آن ۹۸/۳/۲۵ می‌باشد.

(۱) نویسنده مسئول: دکتری مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.

Email: h.shalchian@um.ac.ir

(۲) استادیار گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مکانیک و مواد، دانشگاه صنعتی بیرجند.

(۳) استاد گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.

(٤) دانش آموخته کارشناسی ارشد، امور تحقیق و توسعه، مجتمع مس سرچشمه کرمان.

DOI: 10.22067/ma.v31i1.69842

مقدمه

مولیبدن در طبیعت به‌طور متداول به‌شکل کانی مولیبدنیت MoS_2 یافت می‌شود. این ترکیب مادهٔ اولیه اصلی برای تولید سایر ترکیبات مولیبدن است. فرایند متداول دراین‌زمینه ابتدا تشویه و تولید اکسید مولیبدن و سپس تولید سایر ترکیبات است. فرایند تشویه باعث تولید گازهای آلایندهٔ محیط زیست مانند SO_2 می‌شود. همچنین، در این فرایند بعضی فلزات خاص که در مقادیر کم در کنسانترهٔ مولیبدنیت وجود دارند، همراه گازهای گوگردی خارج می‌شوند. به‌عنوان مثال اکسید رنیوم و اکسید سلنیوم را می‌توان نام برد که بازیابی اولی به‌لحاظ اقتصادی و بازیابی دومی به‌لحاظ جلوگیری از آسیب‌های زیست‌محیطی دارای اهمیت است [1]. برای رفع این مشکلات فرایند پیرومتالورژیکی تشویه، می‌توان از فرایندهای هیدرومتالورژیکی استفاده کرد که علاوه بر حذف تصاعد گازهای آلاینده گوگردی، اجازهٔ بازیابی بیشتر فلزات موجود در کنسانتره را نیز می‌دهد. اما پایداری زیاد سولفید مولیبدن مشکلاتی را در این فرایند ایجاد می‌کند، زیرا انحلال آن دشوار است و به شرایط خاص نیاز دارد [2]. در این راستا مطالعاتی برای بهبود انحلال مولیبدنت انجام شده است که می‌توان به انحلال اکسیدان تحت فشار (Pressure oxidative leaching) [3-5]، انحلال در حضور عاملی اکسیدان (Oxidizing agent) [6,7] و انحلال باکتریایی (Bio leaching) [8-10] اشاره کرد. در کنار این روش‌ها، فعال‌سازی مکانیکی کانی نیز از روش‌های متداول برای بهبود انحلال است [11]. فرایند شامل انجام آسیاکاری است که علاوه بر تولید ذرات ریز، با اعمال انرژی مکانیکی باعث افزایش کرنش و عیوب شبکه می‌شود. این تغییرات در ماده باعث افزایش انرژی آزاد گیبس ذرات و در نتیجه بهبود سرعت واکنش می‌شود [12,13]. فعال‌سازی دارای چندین اثر مفید بر انحلال است که می‌توان به افزایش انحلال انتخابی، بهبود سینتیک بازیابی فلز و بهبود شرایط انحلال اشاره کرد [13]. بررسی اثر فعال‌سازی مکانیکی بر میزان انحلال مولیبدنیت توسط محققان دیگر نیز انجام شده است [14,۱۵]، اما مطالعات انجام‌شده دراین‌زمینه محدود است. به‌خصوص اگر هدف ایجاد فرایندی صنعتی برای فراوری هیدرومتالورژیکی مولیبدنیت باشد، در این حالت مطالعه سینتیک انحلال اهمیت پیدا می‌کند. از این‌رو در این تحقیق سینتیک انحلال مولیبدنیت فعال‌سازی شده در دو حالت حضور و عدم حضور آلومینا به‌عنوان افزودنی بررسی شد تا علاوه بر بررسی تأثیر زمان آسیاکاری، اثر حضور افزودنی اکسیدی و خنثی نیز بر میزان فعال‌سازی مکانیکی و به‌دنبال آن نرخ انحلال مولیبدنیت بررسی شود. زیرا نتایج یکی از تحقیقات نشان داد که حضور افزودنی اکسیدی باعث کاهش زمان واکنش مکانوشیمیایی احیای مولیبدنیت می‌شود [16]. بنابراین بررسی اثر حضور این نوع افزودنی در فرایند فعال‌سازی مکانیکی و انحلال مولیبدنیت نیز اهمیت پیدا کرد. در منابع معمولا از مدل سینتیکی هستهٔ کوچک‌شونده برای بررسی سینتیک انحلال استفاده می‌شود اما این مدل محدودیت‌هایی دارد [17]؛ از جمله این‌که این مدل برای ذرات کروی به‌خوبی استفاده می‌شود [18]، حال آن‌که دربارهٔ مولیبدنیت چنین نیست و ذرات لایه‌ای می‌باشند [19]. همچنین در این مدل غلظت اسید در طول واکنش ثابت فرض شده است اما در واقعیت چنین نیست و غلظت با زمان تغییر می‌کند. از طرف دیگر خواص فیزیکی و فاکتورهای مینرالوژیکی نیز می‌تواند پیچیدگی‌هایی را در واکنش‌های تحت کنترل شیمیایی به‌وجود آورد و نرخ واکنش را تحت‌تأثیر قرار دهد. این موارد شامل ساختار بلوری، جهت‌گیری صفحه‌ای، آخال‌ها، نابجایی‌ها و ناخالصی‌های محلول در ماده می‌باشد که باعث تغییر در فعالیت ماده و در نتیجه تغییر در نرخ واکنش می شود که معمولا در بررسی واکنش‌های متالورژیکی از آن‌ها چشم‌پوشی می‌شود [18]. به‌خصوص درباره کانی فعال‌سازی‌شده به‌دلیل ایجاد عیوب در ساختار بلوری، این موارد تشدید می‌شود. از این‌رو، سد انرژی در مقابل انجام واکنش با گذشت زمان تغییر می‌کند. به‌عبارت دیگر انرژی فعال‌سازی با گذشت زمان افزایش می‌یابد [18,20].

وجود چنین محدودیت‌هایی اهمیت مطالعه عمیق‌تر سینتیک انحلال مولیبدنیت فعال‌سازی‌شده را که دارای ذراتی با شکل نامتعارف (غیرکروی) است، آشکار می‌کند. بنابراین، هدف این تحقیق توسعهٔ مدلی مناسب و بهبود مدل سینتیکی هسته کوچک‌شونده است، به‌طوری‌که بتوان با استفاده از آن رفتار انحلال مولیبدنیت آسیاکاری‌شده را به‌درستی پیش‌بینی

کرد. در پژوهش قبلی نویسندگان [21] به‌صورت مختصر مدل انرژی فعال‌سازی لحظه‌ای برای بیان سینتیک انحلال مولیبدنیت فعال‌سازی‌شده آمده است، اما در این تحقیق به‌صورت جامع و با جزئیات بیشتر با توسعهٔ مدل‌های مختلف نحوه رسیدن به مدل انرژی فعال‌سازی لحظه‌ای از مدل معمول هستهٔ کوچک‌شونده به‌صورت مرحله‌به‌مرحله بیان می‌شود.

مواد و روش تحقیق

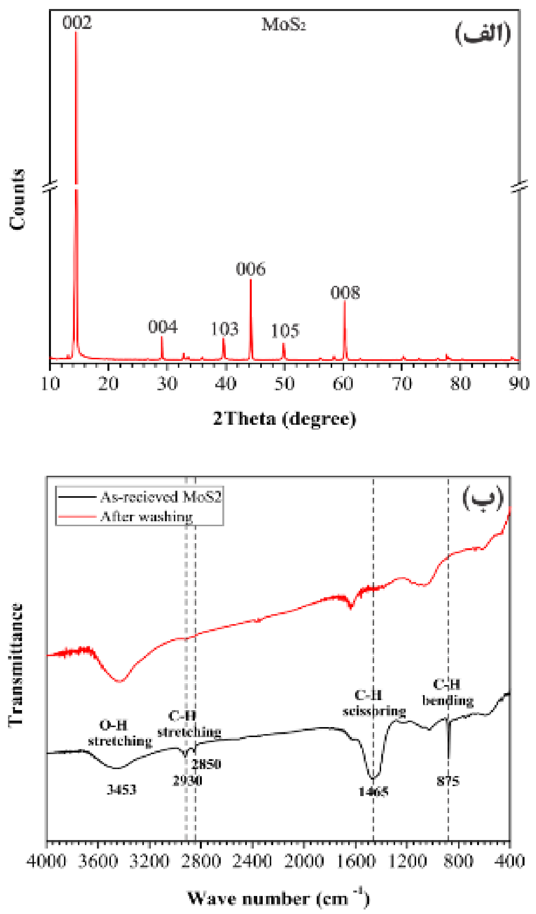
مواد اولیه. کنسانتره مولیبدنیت استفاده‌شده در این تحقیق از معدن مس سرچشمه تهیه شد. آنالیز شیمیایی این کنسانتره نشان داد که حاوی بیش از ۵۵ درصد مولیبدن است (جدول ۱). برای انجام این آنالیز از روش حملهٔ شیمیایی (Chemical attack) استفاده شد. در این روش مقدار مشخصی از کنسانتره در مخلوطی از اسید کلریدریک و اسیدنیتریک به نسبت ۳ به ۱ حل شد. پس از آنالیز محلول و تعیین غلظت عناصر در آن، با استفاده از موازنه جرم درصد وزنی عناصر به‌دست آمد. الگوی پراش پرتو ایکس کنسانتره در شکل ۱–الف آمده است.

جدول ۱ آنالیز شیمیایی کنسانتره مولیبدنیت استفاده‌شده در این تحقیق

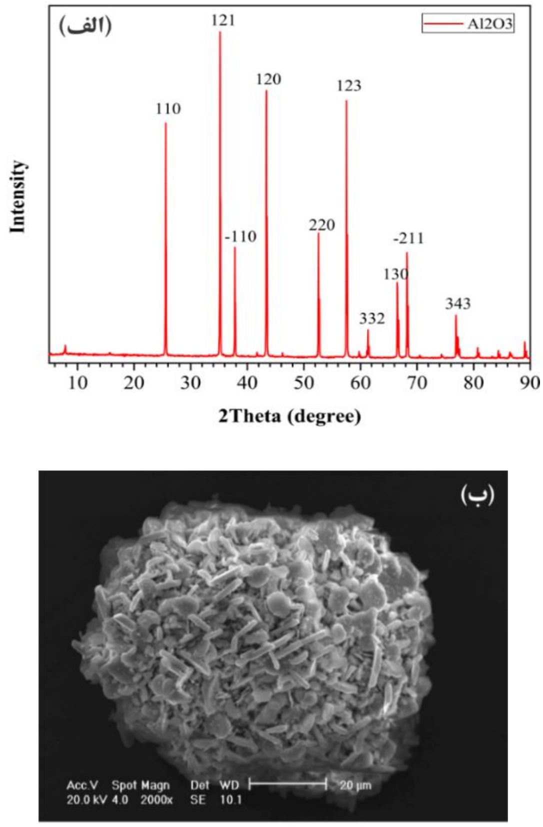
جزء	Mo	Fe	Cu	S	نامحلول
درصد وزنی	٥٥/٦	٠/٩٦	٠/٥٨	٣٨/٢٣	٤/٦٣

برای حذف روغن ناشی از فلوتاسیون بر سطح ذرات ابتدا مقداری از کنسانترهٔ مولیبدنیت در استون (با خلوص آزمایشگاهی) و در شرایط نسبت جامد به مایع ۲۰درصد و زمان ۱۵دقیقه با همزن مغناطیسی (Steroglass company) شست‌وشو شد و پس از آن با استفاده از فیلتر خلأ (Milipore-vaccum pump and filter)، عمل فیلتراسیون انجام شد. پس از ۳ مرحله شست‌وشو با استون، کیک فیلتر حاصل در شرایطی مشابه با آب مقطر شست‌وشو شد. این مرحله نیز ۳ بار انجام شد و پس از آن کیک فیلتر نهایی در دمای ۱۰۵ °C خشک شد. طیف‌های FT-IR موجود شکل ۱–ب نشان می‌دهند که پیوندهای مربوط به ترکیبات آلی در موقعیت‌های ۸۷۵، ۱٤٦٥، ۲۸۵۰ و ۲۹۳۰ حذف شده‌اند که بیانگر حذف روغن موجود در کنسانتره است.

آلومینای استفاده‌شده در آزمون‌های فعال‌سازی، با درجهٔ خلوص آزمایشگاهی تهیه شد (Sigma Aldrich) با خلوص بیشتر از ۹۸درصد). آنالیز XRD از طریق دستگاه Philips Panalytical با آندی از جنس مس و تابش K-α انجام شد و نشان داد که اکسید آلومینیوم مدنظر از نوع کوراندوم است. الگوی پراش همراه با تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning Electron Microscopy) (SEM) آن در شکل ۲ آمده است.



شکل ۱ (الف) الگوی پراش پرتو ایکس کنسانترهٔ مولیبدنیت پس از حذف روغن، (ب) نتایج آنالیز FT-IR کنسانترهٔ مولیبدنیت قبل و بعد از شست‌وشو



شکل ۲ (الف) الگوی پراش و (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی آلومینای استفاده‌شده در این تحقیق

آزمون‌های فعال‌سازی مکانیکی

پس از حذف روغن، آزمون‌های فعال‌سازی مکانیکی در آسیای گلوله‌ای ماهواره‌ای با ظرف‌ها و گلوله‌های فولادی (Tempered chrome steel) با شماره سفارش ۵۰/۷۰۹ ساخت شرکت FRITSCH و در ۲گروه (در حضور و عدم حضور آلومینا) انجام شد که شرایط آن‌ها در جدول ۲ آمده است.

جدول ۲ شرایط انجام آزمون‌های فعال‌سازی مکانیکی

شماره آزمون	زمان (ساعت)	نسبت گلوله به پودر	سرعت (دور بر دقیقه)	درصد وزنی آلومینا
۱	٤	٤۰	۳۰۰	۰
۲	۲٤	٤۰	۳۰۰	۰
۳	۲	٤۰	۳۰۰	۵۰
٤	۱۲	٤۰	۳۰۰	۵۰

بررسی‌های میکروسکوپی (SEM-TEM) با دستگاه‌های ساخت شرکت Philips با ولتاژ کاری ۲۰kv و ۱۰۰kv انجام شد. نمونه‌های TEM ابتدا در اتانول توزیع شدند، سپس روی گرید قرار گرفتند و بررسی شدند.

آزمون‌های انحلال

برای بررسی سینتیک انحلال، آزمون‌های انحلال نمونه‌های فعال‌شده در شرایط مختلف (در حضور و عدم حضور آلومینا) انجام شد. در این آزمون‌ها از اسیدنیتریک آزمایشگاهی برای تهیه محلول‌های با غلظت مدنظر استفاده شد. از روش طراحی مرکب مرکزی (Central Composite Design) (CCD) که یک روش آماری شناخته‌شده است، برای طراحی فضای آزمون‌های انحلال استفاده شد [22]. بدین منظور محدودهٔ دمای بررسی‌شده بین °C ۳۰–۷۰ و غلظت اسید ۲ تا ٦برابر مقدار استوکیومتری مورد نیاز برای انحلال مولیبدنیت در اسیدنیتریک انتخاب شد. سطوح مدنظر همراه با آزمون‌های طراحی‌شده با ۲متغیر دما و غلظت اسید، به‌ترتیب در جدول ۳ و ٤ آمده است. لازم به ذکر است طراحی فوق با نرم‌افزار Design Expert 7.0 انجام شد و مقادیر$+\alpha$ و $-\alpha$ نیز با نرم‌افزار مشخص شدند.

تعیین مقدار اسید در این آزمون‌ها براساس واکنش انحلال مولیبدنیت در اسیدنیتریک انتخاب شد که در یکی از منابع به‌صورت زیر پیشنهاد شده است [23]:

$$MoS_2 + 6HNO_3 \rightarrow MoO_3.nH_2O + 2H_2SO_4 + 6NO + (1\text{-}n)\, H_2O \quad (۱)$$

اطلاعات مربوط به میزان انحلال اکسید مولیبدیک و هیدرات‌های آن نشان می‌دهد که انحلال آن کم و در حدود ۱/۸۲گرم بر لیتر برای $MoO_3.2H_2O$ و ۲/٦۱گرم بر لیتر برای $MoO_3.H_2O$ است [23]. بنابراین، برای جلوگیری از فوق‌اشباع‌شدن محلول و به‌دنبال آن تشکیل رسوبات اکسید مولیبدن آبدار پس از انحلال، از ۱/۳گرم بر لیتر کنسانترهٔ مولیبدنیت در هر آزمون انحلال استفاده شد. آزمون‌ها طبق فضای طراحی‌شده (جدول ٤) انجام شدند. لازم به ذکر

اســـت که به‌منظور انجام مطالعات ســـینتیکی، آزمون‌های جدول ٤ در زمان‌های مختلف (٠ تا ٦ساعت) انجام شدند.

آزمون‌های انحلال در رآکتور شیشه‌ای دوجداره با حجم ١ لیتر، با پوشش دارای آبگرد (Water jacketed glass reactor) انجام شدند. به‌منظور کنترل دمای رآکتور و آب در گردش نیز از حمام آبگرم مجهز به پمپ و با قابلیت تنظیم دما استفاده شد. در هر آزمون پس از تهیه محلول با غلظت مشخص، دمای رآکتور در مقدار مدنظر تنظیم و پس از آن کنسانترهٔ مولیبدنیت به محلول موجود در رآکتور اضافه شد. برای انجام اختلاط در محلول، از همزن مغناطیسی استفاده شد. نتایج برخی آزمون‌های ابتدایی نشان داد که در محدوده‌ای از سرعت که ذرات کاملا در محلول معلق‌اند، سرعت هم‌زدن اثری بر میزان انحلال ندارد. بنابراین، سرعت هم‌زدن در تمام آزمون‌ها (rpm) ٥٠٠ انتخاب شد. پس از گذشت زمان مشخص، محلول حاصل به‌مدت ۵دقیقه در سرعت (rpm) ٤٠٠٠ سانتریفیوژ شد و پس از تعیین غلظت مولیبدن در محلول، درصد انحلال محاسبه شد.

جدول ٣ سطوح مربوط به دما و غلظت اسید در طراحی آزمایش مدنظر

	سطوح متغیرها				
متغیرها	+α	١	٠	-١	-α
دما	٧٨	٧٠	٥٠	٣٠	٢٢
مقدار اسید* (M)	٦/٨٣ (٠/٣٣٥)	٦ (٠/٢٩٤)	٤ (٠/١٩٦)	٢ (٠/٠٩٨)	١/١٧ (٠/٠٥٧)

* مقدار اسید برحسب ضریبی از مقدار استوکیومتری گزارش شده است. همچنین اعداد موجود در پرانتزها غلظت محلول مدنظر را برحسب مولار نشان می‌دهند.

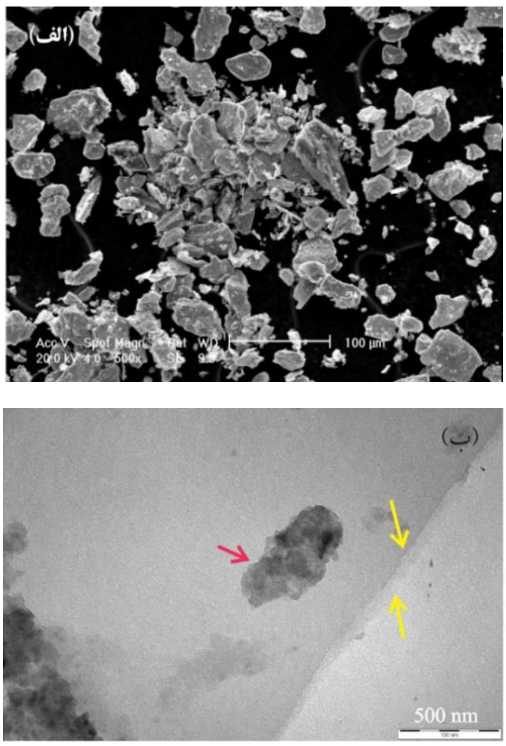
جدول ٤ آزمون‌های طراحی‌شده براساس روش CCD و با استفاده از ٢متغیر دما و غلظت اسید

شماره آزمون	دما (°C)	مقدار اسید* (M)
١	٣٠	٢ (٠/٠٩٨)
٢	٣٠	٦ (٠/٢٩٤)
٣	٧٠	٢ (٠/٠٩٨)
٤	٧٠	٦ (٠/٢٩٤)
٥	٢٢	٤ (٠/١٩٦)
٦	٧٨	٤ (٠/١٩٦)
٧	٥٠	١/١٧ (٠/٠٥٧)
٨	٥٠	٦/٨٣ (٠/٣٣٥)
٩	٥٠	٤ (٠/١٩٦)
١٠	٥٠	٤ (٠/١٩٦)
١١	٥٠	٤ (٠/١٩٦)

* مقدار اسید برحسب ضریبی از مقدار استوکیومتری گزارش شده است. همچنین اعداد موجود در پرانتزها غلظت محلول مدنظر را برحسب مولار نشان می‌دهند.

نتایج و بحث

تصویر SEM مولیبدنیت قبل از فعال سازی همراه با تصویر TEM نمونهٔ فعال‌شـده در عدم حضـور آلومینا در شـکل ۳ آمده است. این شکل نشان می‌دهد که در اثر فعال‌سازی هم لایه های بسـیار نازک مولیبدنیت ایجاد می‌شـوند و هم کلوخه‌هایی از ذرات ریز تشکیل می شوند. بنابراین، توزیعی از ذرات با ابعاد مختلف وجود دارد. نتایج تحقیقات پیشـین نویسـندگان نشـان داد که در حضـور آلومینا، فعال‌سـازی مکانیکی مولیبدنیت اثر کمتری بر سـاختار آن دارد و در این حالت کانی کمتر فعال می‌شود که نتایج آن در پژوهش دیگر آمده است [19]. بنابراین، پس از انجام فعال سازی مکانیکی انتظار بر این است که میزان انحلال نمونه‌های فعال شده در حضـور آلومینا کمتر از ۲حالت فعال‌شـده در عدم حضـور آلومینا باشد که نتایج انحلال نیز آن را اثبات کرد که در ادامه آمده است (نقاط تجربی شکل ٤ – الف تا د).



شکل ۳ (الف) تصویر SEM مولیبدنیت قبل از فعال‌سازی، (ب) تصویر TEM نمونه فعال‌سازی‌شده در عدم حضور آلومینا (پیکان‌های زردرنگ نشان‌دهنده لایه‌های بسیار نازک مولیبدنیت و پیکان قرمز نشان‌دهنده کلوخه‌ای از ذرات ریز است)

در مطالعات سـینتیکی معمولا از مدل های هسـتهٔ کوچک‌شـونده و برازش آن‌ها بر داده‌های انحلال اسـتفاده می‌شود و فرض بر این است که ذرات کروی‌اند [17]. ۲مدل معمول هستهٔ کوچک‌شونده به‌صورت زیر هستند:

$$1-(1-X)^{\frac{2}{3}}=kt \quad (۲)$$

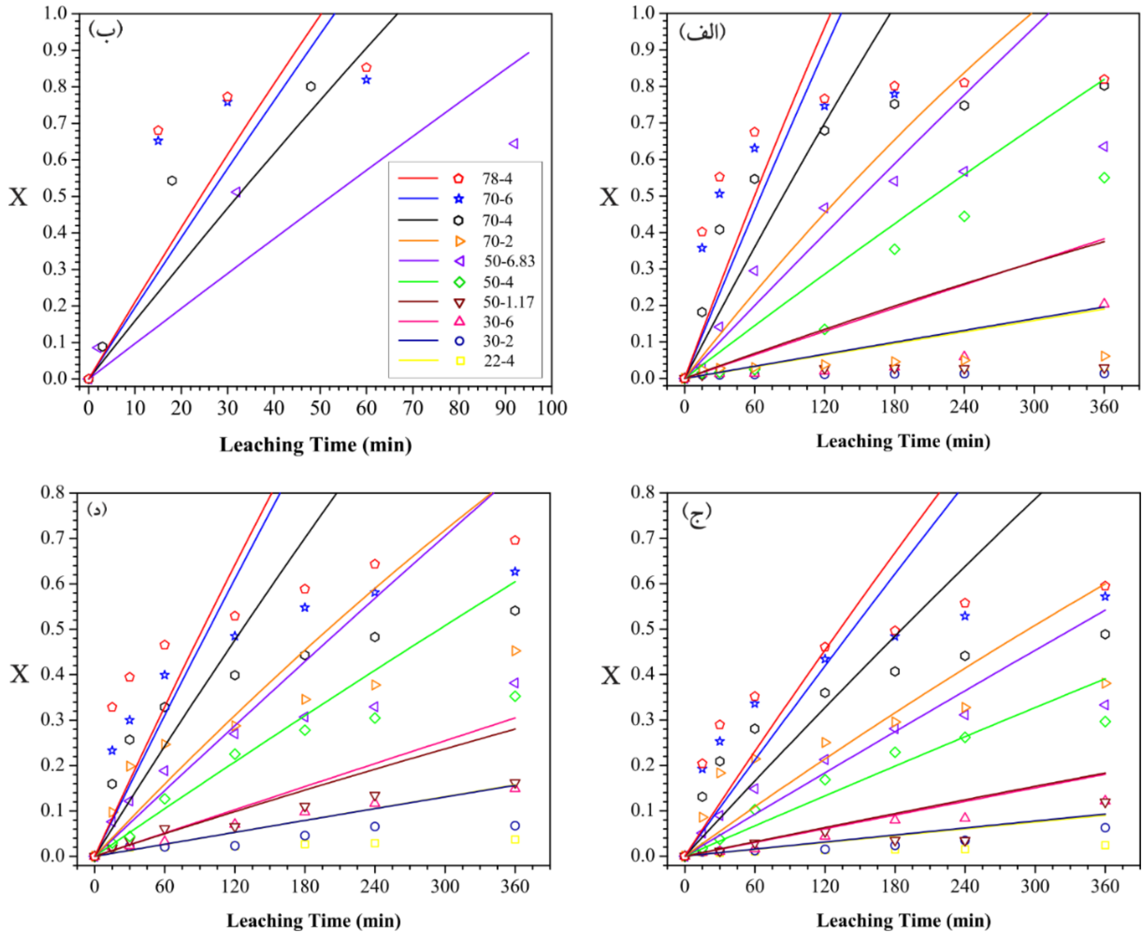
$$1-(1-X)^{\frac{1}{3}}=kt \quad (۳)$$

که X کسـر انجام واکنش و t زمان اسـت. روابط (۲) و (۳) به‌ترتیب معادلات سـرعت مربوط به کنترل نفوذی از فیلم سیال و کنترل شیمیایی را نشان می‌دهند. نحوهٔ توسعهٔ این ۲رابطه در مرجع مربوطه آمده است [17].

در منابع ذکر شده که در سیستم‌هایی که غلظت واکنش‌دهنده‌ها زیاد بوده است و ذرات از شکل هندسی متعارفی برخوردارند (ذرات کروی)، برای مطالعهٔ سرعت واکنش و بیان آن به‌صورت ریاضی مشکل چندانی وجود ندارد [18]. درصورتی‌که در این تحقیق، علاوه بر این‌که غلظت محلول‌ها نسبتا پایین است، هندسهٔ ذرات نیز نامتعارف بوده و فرایند فعال‌سازی با لایه‌ای‌کردن ذرات این اثر را تشدید کرده است و نیز باعث افزایش میزان عیوب بلوری در کانی می‌شود [19]. بنابراین، در حین انجام واکنش، نواحی با فعالیت شیمیایی بیشتر سریع‌تر واکنش می‌دهند و نواحی با فعالیت شیمیایی کمتر باقی می‌مانند و به‌مرور واکنش نشان می‌دهند. از این‌رو، سد انرژی در مقابل انجام واکنش با گذشت زمان تغییر می‌کند. به‌عبارت دیگر انرژی فعال‌سازی با گذشت زمان افزایش می‌یابد [18,20]. بنابراین، باتوجه‌به این‌که سطوح قاعدهٔ مولیبدنیت به‌لحاظ شیمیایی غیرفعال بوده و گوشه‌ها و لبه‌ها مکان‌های فعال واکنشی است [24,25]، انتظار می‌رود ذرات دارای ابعاد مختلف، در هر ۲ حالت حضور و عدم حضور آلومینا، نرخ انحلال متفاوتی ایجاد کنند. ذرات ریزتر و نازک‌تر سریع‌تر حل می‌شوند و از بین می‌روند، درحالی‌که ذرات درشت‌تر باقی می‌مانند. همچنین، با پیشروی واکنش، غلظت اسید نیز تغییر خواهد کرد که در مدل‌های معمول هستهٔ کوچک‌شونده از جمله مدل کنترل شیمیایی، غلظت اسید در سطح ذره در حین فرایند ثابت

فرض می‌شود [17]. اما در واقعیت چنین نیست و با انجام واکنش، غلظت اسید کاهش می‌یابد که این اثر نیز بر پیچیدگی‌های مربوط به توسعهٔ مدل مناسب می‌افزاید. وجود این پیچیدگی‌ها باعث می‌شود که مدل‌های معمول هستهٔ کوچک‌شونده قادر به پیش‌بینی رفتار انحلال نباشند. بررسی‌های نویسندگان نیز نشان داد که هیچ‌کدام از این مدل‌ها برازش مناسبی بر داده‌های تجربی نداشتند که نتایج در تحقیق پیشین نویسندگان آمده است [21].

توصیف این شرایط پویا (Dynamic) به‌صورت ریاضی با درنظرگرفتن توزیعی از ذرات با میزان فعالیت و شکل متغیر بسیار سخت خواهد بود. اما می‌توان اثر عوامل را مرحله‌به‌مرحله در مدل معمول هستهٔ کوچک شونده وارد کرد. به‌عنوان مثال می‌توان فرض کرد که پیچیدگی‌های مربوط به فعال‌سازی مکانیکی به‌صورت یک مقاومت کلی در برابر واکنش و به‌عنوان سد انرژی فعال‌سازی عمل می‌کند که می‌تواند با پیشروی واکنش تغییر کند. بدین طریق اثر تغییرات در میزان فعالیت ماده به‌طور ضمنی در مدل به‌دست‌آمده وجود خواهد داشت، زیرا محدوده‌ای از مقاومت در برابر واکنش یا انرژی فعال‌سازی برای انحلال ذرات مختلف در نظر گرفته شده است [18,26,27].



شکل ٤ برازش مدل توسعه یافتهٔ متأثر از دما و غلظت اسید (رابطه ٤)، بر داده‌های حاصل از انحلال نمونه‌های فعال‌شده در شرایط مختلف: (الف) ٤ساعت فعال‌سازی در عدم حضور آلومینا، (ب) ٢٤ساعت فعال‌سازی در عدم حضور آلومینا، (ج) ٢ساعت فعال‌سازی در حضور آلومینا، (د) ١٢ساعت فعال‌سازی در حضور آلومینا

(راهنمای نمودار: عدد اول بیانگر دمای انحلال و عدد دوم مقدار اسید برحسب ضریبی از مقدار استوکیومتری مورد نیاز)

بنابراین، برای توسعهٔ مدل مناسب و به‌دست‌آوردن رابطهٔ سرعت با درنظرگرفتن پیچیدگی‌های فوق، می‌توان حالات مختلف را به‌صورت مجزا و درنهایت همراه هم در نظر گرفت که به‌صورت زیر است:

۱. رابطهٔ سرعت فقط متأثر از دما و غلظت اسید باشد؛
۲. رابطهٔ سرعت فقط متأثر از دما و کسر انجام واکنش باشد؛
۳. رابطهٔ سرعت متأثر از دما، غلظت اسید و کسر انجام واکنش باشد؛
٤. رابطهٔ سرعت علاوه بر متأثربودن از دما، غلظت اسید و کسر انجام واکنش، شامل اثر سایر پیچیدگی‌های یادشده (اثرات فعال‌سازی مکانیکی) نیز باشد.

در ادامه این حالات به‌ترتیب بررسی می‌شوند.

بررسی رابطهٔ سرعت متأثر از دما و غلظت اسید

برای بررسی اثر غلظت اسید بر سرعت واکنش انحلال می‌توان از رابطهٔ زیر استفاده کرد:

$$r = \frac{dX}{dt} = k \cdot C^m \quad (٤)$$

که در آن k ثابت سرعت بوده که طبق رابطهٔ آرنیوس تابعی از دماست، C غلظت لحظه‌ای اسید و m درجهٔ واکنش است. به‌عبارت دیگر سرعت واکنش انحلال علاوه بر دما متأثر از غلظت اسید نیز هست. غلظت لحظه‌ای اسید را می‌توان از اختلاف میزان اسید اولیه و اسید مصرف‌شده محاسبه کرد. به‌عبارت دیگر در هر لحظه، به‌اندازه کسر انجام واکنش از مقدار استوکیومتری اولیه اسید مصرف می‌شود. بنابراین، مقدار اسید مصرفی تا زمان مدنظر از حاصل‌ضرب کسر انجام واکنش در مقدار استوکیومتری اسید به‌دست می‌آید. با کم‌کردن این مقدار اسید مصرفی از کل اسید اولیه، غلظت لحظه‌ای اسید طبق رابطهٔ زیر محاسبه می‌شود:

$$C = C_0 - XC_S \quad (٥)$$

که در آن C_0 غلظت اولیه محلول، C_S غلظت استوکیومتری طبق رابطهٔ (۱) و X کسر انجام واکنش است. برای برازش این مدل بر داده های تجربی از روش حداقل مربعات استفاده شد. بدین صورت که ابتدا مقدار k طبق رابطهٔ آرنیوس (رابطهٔ ٦) در رابطهٔ (٤) جاگذاری شد:

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (٦)$$

که k ثابت فرکانس و E انرژی فعال‌سازی واکنش است. پس از آن با انجام برازش به‌وسیلهٔ روش حداقل مربعات، متغیرهای A، E و m که متغیرهای آزاد این مدل‌اند، تعیین شدند که مقادیر آن‌ها برای ٤ حالت فعال‌سازی در جدول ٥ آمده است. پس از آن برای حل معادله و رسم منحنی X برحسب t، این معادله به‌صورت عددی و با استفاده از روش رانجه–کوتا (Runge-Kutta) مرتبه ٤ حل شد.

جدول ٥ متغیرهای آزاد (ثوابت) محاسبه‌شده پس از برازش رابطهٔ (٤) بر داده‌های تجربی ٤ حالت فعال‌سازی

ثوابت	A	E (kJ/mol)	m
٤ساعت فعال‌سازی بدون آلومینا	۱۰/۹	٤۲/۸	۰/٦
۲٤ساعت فعال‌سازی بدون آلومینا	۹/۱	۳٥/٤	۰/٥
۲ساعت فعال‌سازی با آلومینا	۹/۹	٤۲/۲	۰/٦
۱۲ساعت فعال‌سازی با آلومینا	۹/۲	۳۹/۱	۰/٦

در داده‌های مربوط به انحلال در عدم حضور آلومینا نتایج نشان داد که کلوخه‌ای‌شدن باعث ایجاد نوعی تعویق در انحلال یا رفتاری شبیه به زمان نهفتگی می‌شود که این حالت در آزمون‌های انحلال در دماها و غلظت‌های اسید کمتر به‌وضوح دیده می‌شود [21]. همچنین نتایج نشان داد که با وجود انتخاب نسبت جامد به مایع کم، بازهم در دماهای بالا مقداری از مولیبدن محلول به‌شکل ترکیبات اکسیدی رسوب می‌کند [21].

بنابراین، برای انجام برازش در حالت ۲٤ساعت بدون آلومینا، لازم است ابتدا اثر کلوخه‌ای‌شدن و رسوب‌دهی از منحنی مدنظر حذف شود. به‌همین دلیل فقط از آزمون‌های ٦/۸۳–٥۰، ٤–۷۰، ٦–۷۰ و ٤–۷۸ (برای حذف اثر کلوخه‌ای‌شدن) و زمان‌های ابتدایی استفاده شد و نیز ۲ منحنی ٦/۸۳ – ٥۰ و ٤–۷۰ به‌ترتیب به مقدار ۲۸ و ۱۲دقیقه به‌سمت

چپ منتقل شدند تا اثر کلوخه‌ای‌شدن از ۲منحنی حذف شود (شکل ٤ – ب). بنابراین، برای انجام برازش در این حالت، فقط از تعداد محدودی از نقاط استفاده شد (فقط از آزمون‌های ٦/٨٣ – ٥٠، ٤–٧٠، ٦–٧٠ و ٤–٧٨ و زمان انحلال تا ۹۰دقیقه). لازم به ذکر است که در نام‌گذاری آزمون‌ها عدد اول بیانگر دما و عدد دوم بیانگر مقدار اسید است.

نتایج حاصل از برازش مدل رابطهٔ ٤ بر داده‌های تجربی انحلال در ٤حالت فعال‌سازی مکانیکی نشان می‌دهد که برازش در همهٔ حالات نامناسب است (شکل ٤).

بررسی رابطهٔ سرعت متأثر از دما و کسر انجام واکنش

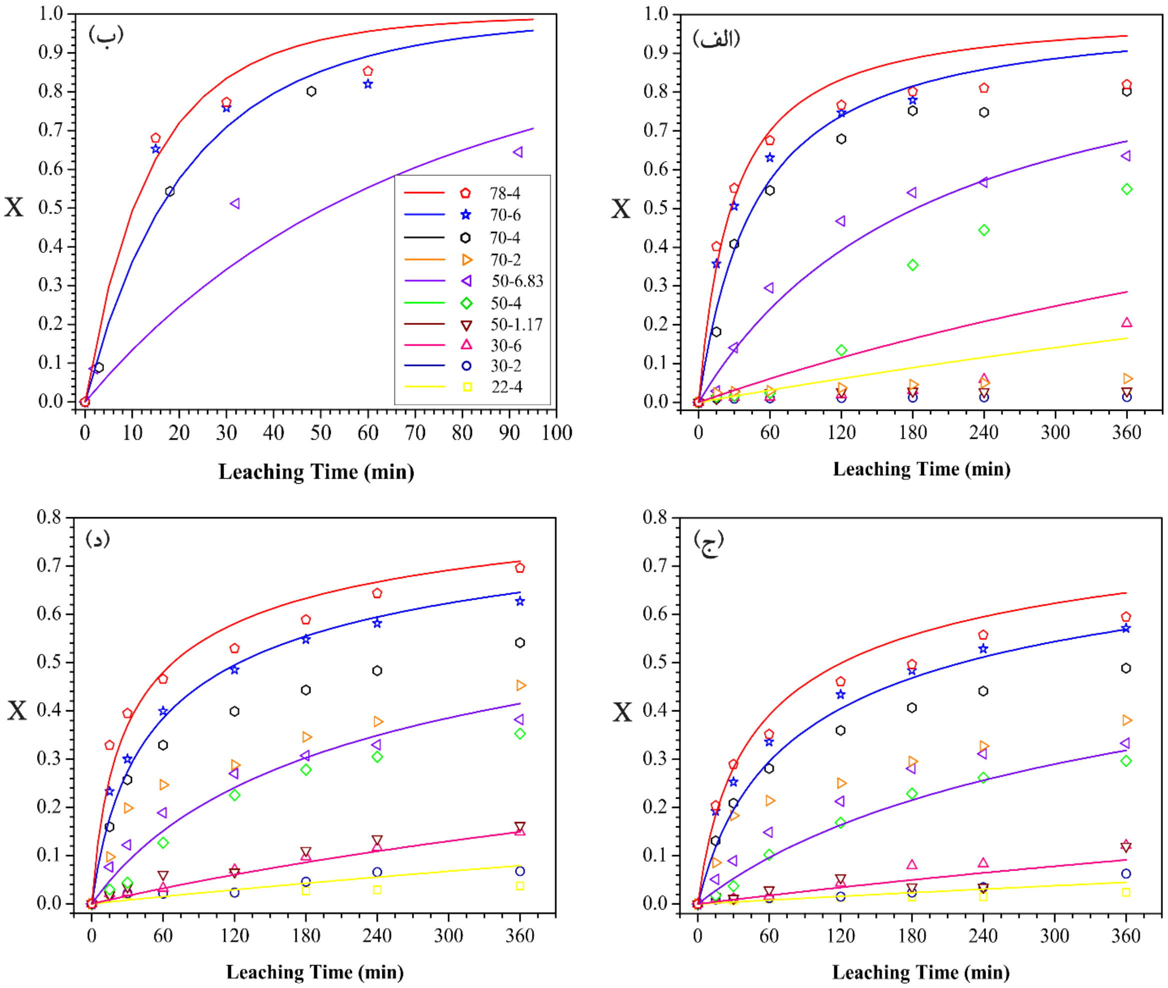
در بررسی رابطهٔ سرعت در حالت قبل شاید یکی از دلایل برازش نامناسب این است که اثر سطح انجام واکنش در رابطه در نظر گرفته نشده است. در واکنش‌های جامد–مایع هستهٔ کوچک‌شونده، در حالاتی که ذرات از شکل متعارفی برخوردارند (کروی)، می‌توان به‌راحتی از توابع ریاضی برای درنظرگرفتن تغییرات حجم و به‌تبع آن تغییرات سطح در حین انجام واکنش استفاده کرد. اما دربارهٔ مولیبدنیت با ساختار نامتعارف لایه‌ای، به‌ویژه پس از انجام فعال‌سازی مکانیکی، درنظرگرفتن چنین رابطه‌ای بسیار دشوار و شاید غیرممکن است. زیرا نمی‌توان روند مشخصی برای تغییرات اندازهٔ ذرات و به‌دنبال آن تغییرات سطح در نظر گرفت و نوشتن چنین رابطه‌ای در صورت امکان، نیازمند درنظرگرفتن فرضیات زیادی برای ساده‌سازی خواهد بود. برای حل این مشکل می‌توان فقط به این حد بسنده کرد که کسر انجام واکنش تابعی از مقدار سطح درگیر در واکنش است و با پیشروی واکنش مقدار سطح کاهش می‌یابد. بنابراین، بررسی اثر کسر انجام واکنش بر سرعت انحلال، به‌نوعی بررسی اثر سطح بر نرخ انحلال است. بدین منظور می‌توان از رابطه‌ای مانند رابطهٔ (٤) استفاده کرد، با این تفاوت که به‌جای غلظت اسید، سرعت واکنش با کسر انجام واکنش در ارتباط باشد. براساس مشاهدات (نقاط تجربی انحلال در نمودارها) می‌توان فرض کرد که سرعت واکنش متناسب با مقدار مولیبدنیت باقی‌مانده در محلول و به بیان بهتر، متناسب با سطح باقی‌مانده است. پس با کاهش مقدار مولیبدنیت در محفظه واکنش، سطح کل کاهش و درنتیجه سرعت انحلال نیز کاهش می‌یابد. اگر کسر انجام واکنش X در نظر گرفته شود، مقدار مولیبدنیت باقی‌مانده متناسب با (1-X) است. بنابراین، می‌توان نوشت:

$$r = \frac{dX}{dt} = k \cdot (1 - X)^n \qquad (۷)$$

که n درجه واکنش نسبت به مقدار مولیبدنیت باقی‌مانده است. مقادیر مربوط به متغیرهای آزاد A، E و n برای ٤حالت فعال‌سازی مکانیکی در جدول ٦ آمده است. نتایج حاصل از برازش این مدل بر داده‌های تجربی انحلال در این حالت نیز در ٤حالت فعال‌سازی مکانیکی در شکل ٥ آمده است. در اینجا نیز شکل نشان می‌دهد که برازش نامناسب است، زیرا به‌دلیل نبود اثر غلظت اسید در رابطهٔ فوق، منحنی برازش‌یافته در حالات با دمای یکسان و غلظت‌های اسید متفاوت روی هم افتاده‌اند، حال آن‌که در واقع چنین نیست. به‌عنوان مثال می‌توان به آزمون‌های ٤–٥٠ و ٦/٨٣ – ٥٠ یا آزمون‌های ٤–٧٠ و ٦–٧٠ در تمام حالات فعال‌سازی اشاره کرد که در دمای ثابت ولی غلظت‌های متفاوت انجام شده‌اند و میزان انحلال در آن‌ها متفاوت است، ولی مدل برازش‌یافته (رابطه ۷) روند یکسانی برای هر ۲حالت پیش‌بینی کرده و منحنی‌های آن‌ها دوبه‌دو روی هم افتاده‌اند (شکل ٥).

جدول ٦ متغیرهای آزاد (ثوابت) محاسبه شده پس از برازش رابطه (۷) بر داده‌های تجربی ٤ حالت فعال‌سازی

ثوابت	A	E (kJ/mol)	n
٤ساعت فعال‌سازی بدون آلومینا	۱۸/٤	٦۳/٦	۱/۸۳
۲٤ساعت فعال‌سازی بدون آلومینا	۱٥/٥	٥۳	۱/۲
۲ساعت فعال‌سازی با آلومینا	۲۱/۸	۷٥/۳	۳/۹
۱۲ساعت فعال‌سازی با آلومینا	۲۱/۷	۷۳/٥	۳/۸



شکل ۵ برازش مدل توسعه یافته متأثر از دما و کسر انجام واکنش (رابطه ۷)، بر داده‌های حاصل از انحلال نمونه‌های فعال‌شده در شرایط مختلف: (الف) ٤ساعت فعال‌سازی در عدم حضور آلومینا، (ب) ۲٤ساعت فعال‌سازی در عدم حضور آلومینا، (ج) ۲ساعت فعال‌سازی در حضور آلومینا، (د) ۱۲ساعت فعال‌سازی در حضور آلومینا

(راهنمای نمودار: عدد اول بیانگر دمای انحلال و عدد دوم مقدار اسید برحسب ضریبی از مقدار استوکیومتری مورد نیاز)

بررسی رابطهٔ سرعت متأثر از دما، غلظت اسید و کسر انجام واکنش

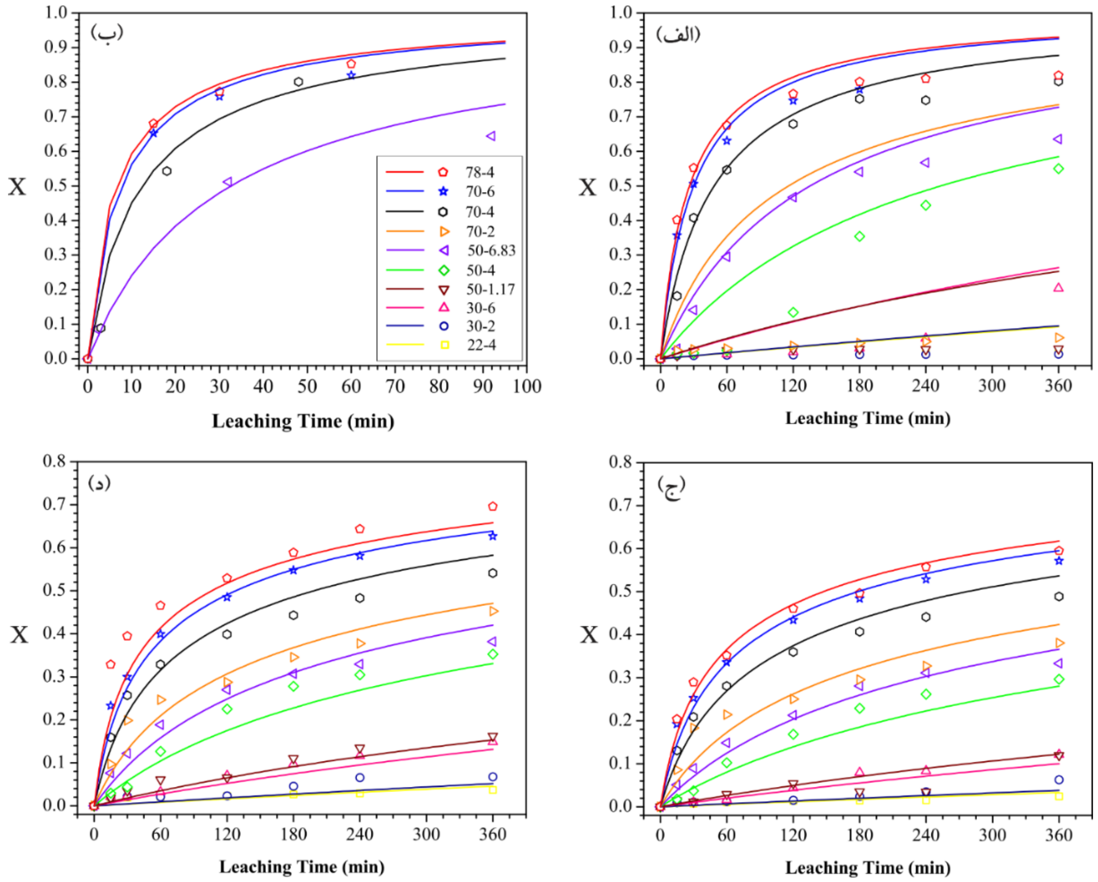
برای بررسی اثر همزمان غلظت اسید و کسر انجام واکنش می‌توان رابطهٔ سرعت را به‌شکل زیر در نظر گرفت:

$$r = \frac{dX}{dt} = k \cdot C^m \cdot (1 - X)^n \qquad (۸)$$

که در آن سرعت انجام واکنش انحلال متناسب با غلظت لحظه‌ای اسید و مقدار مولیبدنیت باقی‌مانده در محفظه واکنش است. در این حالت نیز مقادیر مربوط به متغیرهای آزاد A، E، m و n پس از برازش تعیین شده و در جدول ۷ آمده است. نتایج حاصل از برازش این مدل بر داده‌های تجربی انحلال در این حالت نیز در ٤حالت فعال‌سازی مکانیکی در شکل ٦ آمده است. بررسی این شکل نشان می‌دهد که در این حالت برازش بهتری نسبت به حالات قبل به‌دست آمده است. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که برای پیش‌بینی بهتر رفتار انحلال مولیبدنیت فعال‌سازی شده در اسیدنیتریک، در نظرگرفتن اثر همزمان مقدار واکنش‌دهنده‌ها (غلظت اسید و مقدار مولیبدنیت باقی‌مانده) در رابطهٔ سرعت لازم است.

جدول ۷ متغیرهای آزاد (ثوابت) محاسبه شده پس از برازش رابطه (۸) بر داده‌های تجربی ٤ حالت فعال‌سازی

ثوابت	A	E (kJ/mol)	m	n
٤ساعت فعال‌سازی بدون آلومینا	٢٤/٥	٧٥/٧	١/١	١/٩
٢٤ساعت فعال‌سازی بدون آلومینا	٢٣/٣	٦٨/٩	١	٢
٢ساعت فعال‌سازی با آلومینا	٢٤/٥	٧٨/٧	١	٣/٩
١٢ساعت فعال‌سازی با آلومینا	٢٤/٤	٧٧/٦	١	٣/٨



شکل ٦ برازش مدل توسعه یافته متأثر از دما، غلظت اسید و کسر انجام واکنش (رابطه ٨)، بر داده‌های حاصل از انحلال نمونه‌های فعال‌شده در شرایط مختلف: (الف) ٤ساعت فعال‌سازی در عدم حضور آلومینا، (ب) ٢٤ساعت فعال‌سازی در عدم حضور آلومینا، (ج) ٢ساعت فعال‌سازی در حضور آلومینا، (د) ١٢ساعت فعال‌سازی در حضور آلومینا

(راهنمای نمودار: عدد اول بیانگر دمای انحلال و عدد دوم مقدار اسید برحسب ضریبی از مقدار استوکیومتری مورد نیاز)

توسعهٔ مدل سینتیکی انرژی فعال‌سازی لحظه‌ای

باتوجه به این‌که ذرات مختلف مولیبدنیت در حین فعال‌سازی مکانیکی هرکدام به مقدار متفاوتی فعال شده‌اند و در محصول فعال‌شده توزیعی از ذرات با میزان فعالیت متفاوت وجود دارد، بنابراین، انرژی فعال‌سازی واکنش انحلال برای هرکدام از آن‌ها با یکدیگر متفاوت است. پس در محفظه واکنش مجموعه‌ای از ذرات با مقادیر انرژی فعال‌سازی انحلال متفاوت حضور دارند که هرکدام با سرعت متفاوتی در حال

حل‌شدن است.

بدین ترتیب، انرژی فعال‌سازی کلی واکنش انحلال (مجموعه ذرات) متغیر بوده است و در هر لحظه می‌تواند تابعی از مقدار مولیبدنیت باقی‌مانده در نظر گرفته شود. در فرایند انحلال مولیبدنیت فعال‌شده ابتدا ذرات فعال‌تر با سرعت بیشتر واکنش می‌دهند تا حذف شوند و ذرات با فعالیت کمتر به‌مرور و با سرعت کمتری به واکنش خود ادامه می‌دهند. بنابراین، انتظار می‌رود که مقدار انرژی فعال‌سازی انحلال تابعی از کسر انجام واکنش بوده باشد و با پیشروی واکنش و حذف ذرات فعال‌تر افزایش یابد. ساده‌ترین و مناسب‌ترین رابطهٔ بین این‌دو به‌لحاظ محاسباتی می‌تواند یک رابطهٔ خطی باشد، به‌طوری که کاهش مقدار مولیبدنیت در محفظهٔ واکنش، همراه با افزایش انرژی فعال‌سازی باشد. بدین منظور می‌توان رابطه‌ای به شکل زیر نوشت:

$$E = E^0\big(1 - \alpha(1 - X)\big) \qquad (۹)$$

که در آن α ثابت، X کسر انجام واکنش (عددی بین صفر و یک)، E^0 انرژی فعال‌سازی انحلال آخرین ذرات مولیبدنیت (مراحل نهایی انحلال) و E انرژی فعال‌سازی در هر لحظه از واکنش است که همواره کمتر یا مساوی با انرژی فعال‌سازی مراحل نهایی است:

$$\begin{cases} X < 1 \quad \rightarrow \quad E < E^0 \\ X = 1 \quad \rightarrow \quad E = E^0 \end{cases}$$

از طرف دیگر، براساس نتایج قبل مشخص شد که نرخ پیش‌روی واکنش علاوه بر دما، متناسب با مقدار مولیبدنیت باقی‌مانده و غلظت اسید موجود در محلول در هر لحظه است:

$$r = \frac{dX}{dt} = k \cdot C^m \cdot (1 - X)^n \qquad (۱۰)$$

که در آن k ثابت سرعت، C غلظت لحظه‌ای اسید و n و m درجه واکنش نسبت به مقدار مولیبدنیت و غلظت اسید می‌باشند. غلظت لحظه‌ای اسید نیز طبق رابطهٔ (۵) قابل محاسبه است. مقدار k نیز طبق رابطهٔ آرنیوس (رابطهٔ ٦) در این رابطه جاگذاری شد.

با جاگذاری E از رابطهٔ (۹) می‌توان نوشت:

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-\left((\frac{E^0}{R}) - (\frac{E^0\alpha}{R}) \cdot (1 - X)\right)}{T}\right) \qquad (۱۱)$$

$$\frac{E^0\alpha}{R} = b_1 \qquad (۱۲)$$

$$\frac{E^0}{R} = b_2 \qquad (۱۳)$$

$$A = e^{b_3} \qquad (۱٤)$$

با جاگذاری روابط فوق در رابطهٔ سرعت (رابطهٔ ۱۰)، معادله نهایی به‌شکل زیر نوشته می‌شود:

$$\frac{dX}{dt} = \exp\left(\frac{b_1(1 - X) - b_2}{T} + b_3\right)(1 - X)^n(C_0 - XC_s)^m \qquad (۱۵)$$

درنهایت رابطهٔ خطی بین انرژی فعال‌سازی و کسر انجام واکنش به‌صورت زیر خواهد بود:

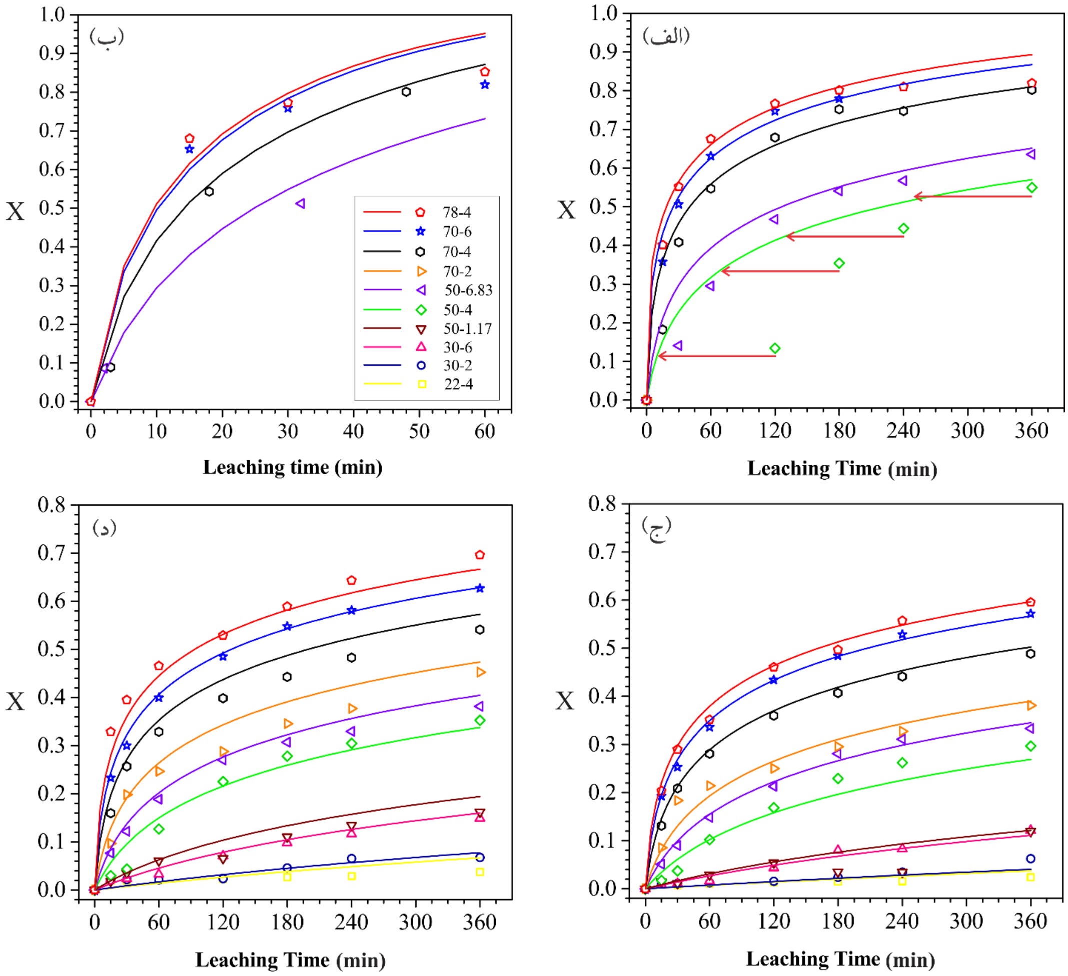
$$E = -R(b_1(1 - X) - b_2) \qquad (۱٦)$$

طبق رابطهٔ (۱۵) می‌توان دریافت که این رابطه برای تمام حالات دما و غلظت اسید استفاده می‌شود. در اینجا می‌توان این رابطه را بر همهٔ آزمون‌های انحلال برازش کرد و بدین طریق مدلی جامع به‌دست می‌آید که نرخ واکنش را در همهٔ شرایط دمایی و غلظتی (در محدوده طراحی‌شده) پیش‌بینی خواهد کرد.

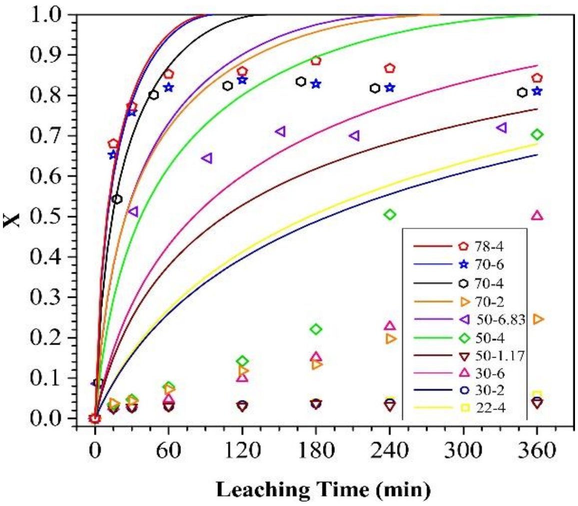
نتایج حاصل از برازش مدل فوق (رابطهٔ ۱۵) بر داده‌های تجربی انحلال در ٤ حالت فعال‌سازی مکانیکی در شکل ۷ آمده است. به‌دلیل وجود اثرات کلوخه‌ای‌شدن و اشباع‌شدن محلول، برازش در ۲حالت فعال‌سازی بدون آلومینا به‌سختی انجام شد (شکل ۷ - الف و ب)، به‌طوری‌که در حالت ۲٤ساعت فعال‌سازی مانند حالات قبل همچنان غیرممکن بود. به‌دلیل وجود اثر کلوخه‌ای‌شدن، در حالت ٤ساعت فعال‌سازی در عدم حضور آلومینا، برازش فقط بر داده‌های مربوط به دماها و غلظت‌های زیاد انجام شد که برازش مقبولی به‌دست آمد. با استفاده از مدل برازش‌شده می‌توان میزان انحلال در عدم حضور اثرات کلوخه‌ای‌شدن و اشباع محلول را پیش‌بینی کرد. به‌طوری‌که مثلا با حذف داده‌های قبل از ۲ساعت مربوط به حالت انحلال ٤-۵۰ (نقاط سبزرنگ) و

انتقال سایر داده‌ها به مقدار تقریبی ۲ساعت به‌سمت چپ، این نقاط روی منحنی پیش‌بینی‌شدهٔ مدل (منحنی سبزرنگ) قرار خواهند گرفت (شکل ۷ – الف). به بیان دیگر، کلوخه‌ای‌شدن حدود ۲ساعت انحلال را به تعویق انداخته است.

برای انجام برازش در حالت ۲۴ساعت بدون آلومینا نیز اصلاحات مربوط به حذف اثر کلوخه‌ای‌شدن و رسوب‌دهی انجام شد. به‌همین دلیل فقط از آزمون‌های ۸۳/ ۶–۵۰، ۴–۷۰، ۶–۷۰ و ۴–۷۸ (برای حذف اثر کلوخه‌ای‌شدن) و زمان‌های ابتدایی استفاده شد و ۲منحنی ۶/۸۳–۵۰ و ۴–۷۰ به‌ترتیب به مقدار ۲۸ و ۱۲دقیقه به‌سمت چپ منتقل شدند تا اثر کلوخه‌ای‌شدن از ۲منحنی حذف شود (شکل ۷ – ب). لازم به ذکر است به‌دلیل انجام اصلاحات فوق، انتظار می‌رود مقدار خطای برازش در این حالت بیشتر از سایر حالات باشد. زیرا برازش فقط با استفاده از داده‌های مربوط به دماهای بالا و زمان‌های اولیه انحلال انجام شد. برازش تمام آزمون‌های این حالت در شکل ۸ آمده است. با فرض صحیح‌بودن برازش، در این حالت نیز می‌توان درصد انحلال پیش‌بینی‌شده برای سایر حالات (دماهای پایین) در عدم حضور اثرات کلوخه‌ای‌شدن و اشباع محلول را مشاهده کرد.



شکل ۷ برازش مدل توسعه یافته انرژی فعال‌سازی لحظه‌ای (رابطهٔ ۱۵)، بر داده‌های حاصل از انحلال نمونه‌های فعال‌شده در شرایط مختلف: (الف) ٤ساعت فعال‌سازی در عدم حضور آلومینا، (ب) ۲٤ساعت فعال‌سازی در عدم حضور آلومینا، (ج) ۲ساعت فعال‌سازی در حضور آلومینا، (د) ۱۲ساعت فعال‌سازی در حضور آلومینا (راهنمای نمودار: عدد اول بیانگر دمای انحلال و عدد دوم مقدار اسید برحسب ضریبی از مقدار استوکیومتری مورد نیاز)



شکل ۸ برازش مدل توسعه‌یافته انرژی فعال‌سازی لحظه‌ای (رابطهٔ ۱۵)، بر تمام داده‌های حاصل از انحلال نمونه ۲٤ساعت فعال‌سازی در عدم حضور آلومینا (راهنمای نمودار: عدد اول بیانگر دمای انحلال و عدد دوم مقدار اسید برحسب ضریبی از مقدار استوکیومتری مورد نیاز)

شکل (۷ – ج و د) نشان می‌دهد که برای نمونه‌های فعال‌شده در حضور آلومینا به‌دلیل نبود اثرات کلوخه‌ای‌شدن و اشباع محلول، برازش مدل در تمام آزمون‌ها از کیفیت بسیار خوبی برخوردار است. مقادیر R^2 مربوط به هر حالت برازش در جدول ۸ آمده است. نتایج این جدول نیز بیانگر برازش بهتر در آزمون‌های فعال‌سازی در حضور آلومیناست. ثوابت مدل برازش‌یافته در هر حالت همراه با مقادیر انرژی فعال‌سازی محاسبه‌شده پس از برازش در جدول ۹ آمده است. لازم به ذکر است که مقدار انرژی فعال‌سازی مولیبدنیت بدون فعال‌سازی مکانیکی از روش معمول هستهٔ کوچک‌شونده محاسبه شده که نتایج در پژوهش پیشین نویسندگان آمده است [21]. مقایسه مقادیر انرژی فعال‌سازی محاسبه‌شده نمونه‌های آسیاکاری‌شده با انرژی فعال‌سازی مولیبدنیت قبل از آسیاکاری نشان می‌دهد که در مورد حالت فعال‌سازی بدون آلومینا، مقدار کاهش انرژی فعال‌سازی بین ۲۰ تا ۳۳ درصد و ٥٦ تا ٦١ درصد به‌ترتیب برای نمونه‌های ٤ و ٢٤ ساعت فعال‌سازی‌شده و در حضور آلومینا بین ۳ تا ۱۹درصد و ٥ تا ۲۲ درصد به‌ترتیب برای نمونه‌های ۲ و ۱۲ساعت فعال‌سازی‌شده است که بیانگر میزان فعال‌شدن کمتر مولیبدنیت در حضور آلومینا و اثر کمتر زمان فعال‌سازی در حضور آلومیناست.

جدول ۸ مقدار R^2 حاصل از برازش مدل توسعه‌یافته انرژی فعال‌سازی لحظه‌ای بر آزمون‌های انحلال در حالات مختلف فعال‌سازی مکانیکی

	مقدار R2			
آزمون انحلال	٤ساعت فعال‌سازی بدون آلومینا	٢٤ساعت فعال‌سازی بدون آلومینا	٢ساعت فعال‌سازی در حضور آلومینا	١٢ساعت فعال‌سازی در حضور آلومینا
٤–٢٢	–	–	۰/۸٦٥۰	۰/۷۲۳۳
٢–٣۰	–	–	۰/۹۲۲٤	۰/۸۹٥٥
٦–٣۰	–	–	۰/۹۷۹٤	۰/۹۹۰۳
٥۰– ١/١٧	–	–	۰/۷١٤١	۰/۹۷۷٦
٤–٥۰	۰/۷۷٦۷	–	۰/۹۸۹٦	۰/۹۸۰۳
٥۰– ٦/٨٣	۰/۹۸۷١	۰/۹۷۳١	۰/۹۹٣٥	۰/۹۹۸٤
٢–٧۰	–	–	۰/۹۷٣٢	۰/۹٨٥٤
٤–٧۰	۰/۹٥٦٥	۰/۹٥١٨	۰/۹۹۹٥	۰/۹۹۷۰
٦–٧۰	۰/۹٨٨١	۰/۹٨٧۰	۰/۹۹٨٢	۰/۹۹٨٤
٤–٧٨	۰/۹٨٥٧	۰/۹٧٦٥	۰/۹۹٦٦	۰/۹۹٣٦

جدول ۹ ثوابت مدل برازش‌شده بر آزمون‌های انحلال همراه با محدوده انرژی فعال‌سازی در هر حالت

ثوابت	بدون فعال‌سازی	٤ساعت فعال‌سازی بدون آلومینا	۲٤ساعت فعال‌سازی بدون آلومینا	۲ساعت فعال‌سازی در حضور آلومینا	۱۲ساعت فعال‌سازی در حضور آلومینا
b_1	–	۱۷۰۰	۷۰۰	۲۱۰۰	۲۲۰۰
b_2	–	۱۰۳۰۰	٥٦٩۰	۱۲٥۳۰	۱۲۱۹۰
b_3	–	۲٤/۱	۱۳/۱	۲۸/۳	۲۷/۲
n	–	۰/۷	۰/٥	۱	۰/۷
m	–	۱	۰/۷	۱/۲	۱
انرژی فعال‌سازی (kJ/mole)	۱۰۷	۷۱ – ۸٥	٤۱ – ٤۷	۸٦ – ۱۰٤	۸۳ – ۱۰۱

نتیجه‌گیری

در این تحقیق سعی شد با اعمال تغییراتی در مدل معمول هستهٔ کوچک‌شونده، مدلی سینتیکی توسعه یابد تا بتواند میزان انحلال مولیبدنیت فعال‌سازی‌شده به روش مکانیکی در شرایط مختلف حضور و عدم حضور افزودنی را پیش‌بینی کند. بدین منظور ابتدا رابطه‌ای به‌دست آمد که با استفاده از آن می‌توان اثر غلظت لحظه‌ای اسید را در نرخ انحلال وارد کرد. پس از آن، با ارتباط‌دادن نرخ انحلال به کسر انجام واکنش، ارتباط بین مقدار مولیبدنیت باقی‌مانده یا سطح درگیر در واکنش با نرخ انحلال برقرار شد. پس از آن، با درنظرگرفتن این‌دو اثر (غلظت لحظه‌ای اسید و مقدار مولیبدنیت باقی‌مانده) مدلی با برازش نسبتا خوب به‌دست آمد. درنهایت با ایجاد رابطه‌ای بین انرژی فعال‌سازی و کسر انجام واکنش، پیچیدگی‌های ناشی از اثر فعال‌سازی مکانیکی بر میزان فعال‌شدن ذرات مختلف نیز در مدل وارد شد و مدلی جامع به‌دست آمد که نتایج برازش نشان داد این مدل به‌خوبی می‌تواند میزان انحلال مولیبدنیت فعال‌شده را پیش‌بینی کند. بر طبق این مدل محدودهٔ تغییرات انرژی فعال‌سازی واکنش انحلال برای مولیبدنیت فعال‌شده به‌مدت ٤ و ۲٤ساعت در عدم حضور افزودنی به‌ترتیب بین ۷۱ تا ۸٥ و ٤۱ تا ٤۷ کیلوژول بر مول و برای مولیبدنیت فعال‌شده به‌مدت ۲ و ۱۲ساعت در حضور آلومینا به‌ترتیب بین ۸٦ تا ۱۰٤ و ۸۳ تا ۱۰۱ کیلوژول بر مول به‌دست آمد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان برخود لازم می‌دانند از دانشگاه فردوسی مشهد و مجتمع مس سرچشمه به‌دلیل حمایت مالی برای انجام این پژوهش قدردانی کنند.

مراجع

1. Sebenik, R. F., Burkin, A. R., Dorfler, R. R., Laferty, J. M., Leichtfried, G., Meyer-Grünow, H., Mitchell, P. C., Vukasovich, M. S., Church, D. A., Van Riper, G. G., "Molybdenum and molybdenum compounds", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, (2000).
2. Bafghi, M. S., Emami, A., Zakeri, A., Khaki, J. V., "Effect of mechanical activation on the kinetics of leaching of chalcopyrite in the ferric sulfate media", *Iranian Journal of Materials Science & Engineering*, Vol. 7, pp. 30-35, (2010).
3. Ashraf, M., "Hydrometallurgical recovery of molybdenum from Egyptian Qattar molybdenite concentrate", *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, Vol. 47, pp. 105-112, (2011).

4. Jiang, K., Wang, Y., Zou, X., Zhang, L., Liu, S., "Extraction of molybdenum from molybdenite concentrates with hydrometallurgical processing", *Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, Vol. 64, pp. 1285-1289, (2012).
5. Khoshnevisan, A., Yoozbashizadeh, H., Mozammel, M., Sadrnezhaad, S. K., "Kinetics of pressure oxidative leaching of molybdenite concentrate by nitric acid", *Hydrometallurgy*, Vol. 111, pp. 52-57, (2012).
6. Antonijević, M., Pacović, N., "Investigation of molybdenite oxidation by sodium dichromate", *Minerals Engineering*, Vol. 5, pp. 223-233, (1992).
7. Cao, Z. -f., Zhong, H., Qiu, Z. -h., Liu, G. -y., Zhang, W. -x., "A novel technology for molybdenum extraction from molybdenite concentrate", *Hydrometallurgy*, Vol. 99, pp. 2-6, (2009).
8. Abdollahi, H., Shafaei, S., Noaparast, M., Manafi, Z., Aslan, N., "Bio-dissolution of Cu, Mo and Re from molybdenite concentrate using mix mesophilic microorganism in shake flask", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 23, pp. 219-230, (2013).
9. Olson, G. J., Clark, T. R., "Bioleaching of molybdenite", *Hydrometallurgy*, Vol. 93, pp. 10-15, (2008).
10. Zamani, M. A., Hiroyoshi, N., Tsunekawa, M., Vaghar, R., Oliazadeh, M., "Bioleaching of Sarcheshmeh molybdenite concentrate for extraction of rhenium", *Hydrometallurgy*, Vol. 80, pp. 23-31, (2005).
11. Hu, H., Chen, Q., Yin, Z., Zhang, P., Guo, G., Gottstein, G., "Structural change of mechanically activated molybdenite and the effect of mechanical activation on molybdenite", *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 35, pp. 1203-1207, (2004).
12. Ebrahimi-Kahrizsangi, R., Abbasi, M. H., Saidi, A., "Mechanochemical effects on the molybdenite roasting kinetics", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 121, pp. 65-71, (2006).
13. Kumar, S., Alex, T., Kumar, R., "Mechanical Activation of Solids in Extractive Metallurgy", Research group at NML,(2008).
14. Zhao, Z.W., Li, H. G., Sun, P. M., Li, Y. J., Huo, G. S., "Influence of crystal structure on mechanical activation effect", *Transactions of the Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 13, pp. 188-194, (2003).
۱۵. رضا ابراهیمی، محمدحسن عباسی، علی سعیدی، محمد جمالی، جلیل سلیمانی، «*اثر فعال‌سازی مکانیکی بر سرعت انحلال مولیبدنیت*»، هشتمین کنگره سالانه انجمن مهندسین متالورژی ایران، دانشگاه صنعتی اصفهان، (۱۳۸۳).
16. Hoseinpur, A., Mohammadi Bezanaj, M., Vahdati Khaki, J., "The effect of Al_2O_3 and CaO presence on the kinetics of mechanochemical reduction of MoS_2 by Zn", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 587, pp. 646-651, (2014).
17. Levenspiel, O., Levenspiel, C., "Chemical reaction engineering", Wiley New York etc., (1972).
18. Brittan, M., "Variable activation energy model for leaching kinetics", *International journal of mineral processing*, Vol. 2, pp. 321-331, (1975).
19. Shalchian, H., Vahdati Khaki, J., Babakhani, A., Taglieri, G., De Michelis, I., Daniele, V., Veglio, F., "On the mechanism of molybdenite exfoliation during mechanical milling", *Ceramics International*, Vol. 43, pp.

12957-12967, (2017).

20. Prosser, A., "Influence of mineralogical factors on the rates of chemical reaction of minerals", 9th Commonwealth Mineral Metallurgy Congress, (1969).
21. Shalchian, H., Vahdati Khaki, J., Babakhani, A., De Michelis, I., Veglio, F., Torabi Parizi, M., "An enhanced dissolution rate of molybdenite and variable activation energy", Hydrometallurgy, Vol. 175, pp. 52-63, (2018).
22. Montgomery, D. C., Runger, G. C., "Applied statistics and probability for engineers", John Wiley & Sons, (2010).
23. Vizsolyi, A., Peters, E., "Nitric acid leaching of molybdenite concentrates", *Hydrometallurgy*, Vol. 6, pp. 103-119, (1980).
24. Wang, D., Wang, Z., Wang, C., Zhou, P., Wu, Z., Liu, Z., "Distorted MoS_2 nanostructures: An efficient catalyst for the electrochemical hydrogen evolution reaction", *Electrochemistry Communications*, Vol. 34, pp. 219-222, (2013).
25. Ambrosi, A., Chia, X., Sofer, Z., Pumera, M., "Enhancement of electrochemical and catalytic properties of MoS2 through ball-milling", *Electrochemistry Communications*, Vol. 54, pp. 36-40, (2015).
26. Beolchini, F., Papini, M.P., Toro, L., Trifoni, M., Vegliò, F., "Acid leaching of manganiferous ores by sucrose: kinetic modelling and related statistical analysis", *Minerals Engineering*, Vol. 14, pp. 175-184, (2001).
27. Veglio, F., Trifoni, M., Pagnanelli, F., Toro, L., "Shrinking core model with variable activation energy: a kinetic model of manganiferous ore leaching with sulphuric acid and lactose", *Hydrometallurgy*, Vol. 60, pp. 167-179, (2001).